

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-229889

(43) 公開日 平成7年(1995)8月29日

(51) Int. Cl. ⁸	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 1 N 31/22	1 2 1 C			
	1 2 2			
21/78	A			
31/00	V			

審査請求 未請求 請求項の数1 F D (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平8-41030

(22) 出願日 平成6年(1994)2月16日

(71) 出願人 000250421

理研計器株式会社

東京都板橋区小豆沢2丁目7番6号

(72) 発明者 中野 信夫

東京都板橋区小豆沢2丁目7番6号 理研
計器株式会社内

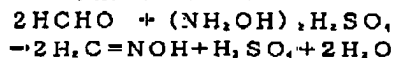
(74) 代理人 弁理士 木村 勝彦 (外1名)

(54) 【発明の名称】 ホルムアルデヒド検知紙

(57) 【要約】

【目的】 環境中に含まれるホルムアルデヒドを加湿処理することなく検出すること。

【構成】 多孔質担体に硫酸ヒドロキシルアミンと、硫酸に対して反応するメチルイエロ、メチルオレンジ、ベンジルオレンジ、トロペオリンの内の1つを展開する。被検ガスが多孔質担体を通過する過程でこれに含浸されている硫酸ヒドロキシルアミンを

なる反応により硫酸 (H_2SO_4) を発生させる。この硫酸は、多孔質担体に存在するメチルイエロ、メチルオレンジ、ベンジルオレンジ、トロペオリンと反応して、ホルムアルデヒドの濃度に比例して反応色を生じさせる。

(2)

特開平 7-229889

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 硫酸ヒドロキシルアミン、及び水素イオン濃度指示薬としてメチルイエロ、メチルオレンジ、ベンジルオレンジ、トロペオリンの中から選択された少なくとも 1 つとを多孔質担体に展開してなるホルムアルデヒド検知紙。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、環境中に存在するホルムアルデヒドを呈色反応で検出する検知紙に関する。

【0002】

【従来の技術】 病室などの広い環境を消毒する場合に、エタノールにホルムアルデヒドを溶解したホルマリンや、またホルムアルデヒドを固形剤に成形したものからホルムアルデヒドを発生させ、これを消毒すべき環境に充満させる方法が用いられている。ホルムアルデヒドは残留性が高いため、通常消毒後に残留しているホルムアルデヒドの濃度が環境基準以下になっていることの確認が必要となる。

【0003】 このような目的の測定には、通常、半導体ガスセンサーが多く用いられているが、半導体ガスセンサーは、環境基準 (TLV 1 ppm) の濃度に対しては十分な感度を備えていないばかりか、他のガス、特にホルムアルデヒドの重合防止剤に用いられているエタノールや、また消毒後に残留しているホルムアルデヒドを中和するために用いられるアンモニアガスに対しても高い感度を有するため、環境基準程度の低い濃度のホルムアルデヒドを測定するには信頼性が低いという問題がある。

【0004】 このような問題を解消するため、銀エチレンジアミン法、シアン化ニッケルカリウム法、塩酸パラローズアニリン法、AHMT法、アセチルアセトン法等の化学反応を利用した呈色により検出する方法も多数提案されているが、これらの方法はいずれも液体試薬を用いる関係上、試薬の取り扱いを必要として、分析操作に熟練を要したり、また自動測定を行なおうとすると、装置が高価になるといった問題がある。

【0005】 このような問題を解消するために、これら各方法に使用する試薬をろ紙等の多孔質担体に含浸させて、試薬の取り扱いを無くすることも考えられるが、このようにして構成された試験紙は、検出感度が低かったり、またバックグラウンド色が大きくて光学濃度計等により反応色を測定しようとする、ダイナミックレンジが低くなって検出範囲が狭い等の問題があり、さらにはホルムアルデヒド以外のガスにより変色を受けやすい等の多くの問題があり、実用的な目的では使用することができない等の問題がある。

【0006】 このような問題を解消するために本出願人は、前に、ヒドロキシルアミンの酸性塩と、酸性領域に変色域を有する水素イオン濃度指示薬とを多孔質担体に

2

展開して構成したホルムアルデヒド検知紙を提案した。これによれば、相対湿度が 80 パーセント以上という特別な環境下においては、ホルムアルデヒド消毒後に環境中に残留する数 ppm 程度の極めて濃度の低いホルムアルデヒドを検出することが可能であるものの、高湿度下に限られるため、測定可能範囲が限定されてしまうという不都合がある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明はこのような問題に鑑みてなされたものであって、その目的とするところは標準的な相対湿度の環境下でも、数 ppm 以下の極めて濃度の低いホルムアルデヒドを検出することができる新規な検知紙を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】 このような問題を解消するために本発明においては、硫酸ヒドロキシルアミン、及び水素イオン濃度指示薬としてメチルイエロ、メチルオレンジ、ベンジルオレンジ、トロペオリンの中から選択された 1 つとを多孔質担体に展開するようにした。

【0009】

【作用】 硫酸ヒドロキシルアミンがホルムアルデヒドとの反応により、ホルムアルデヒドの濃度に比例した濃度の硫酸を発生する。硫酸は水素イオン濃度 3 程度の領域を変色域とするメチルイエロ、メチルオレンジ、ベンジルオレンジ、トロペオリンを変色させて多孔質担体上にホルムアルデヒドの濃度に比例した濃度の反応痕を生じさせる。また、メチルイエロ、メチルオレンジ、ベンジルオレンジ、トロペオリンは、テーブル上で自然に遊離している程度の硫酸に対する変色の度合いが低く、高い保存性を備える。

【0010】

【実施例】 そこで以下に本発明の詳細を実施例に基づいて説明する。30 ミリリットルの純水に硫酸ヒドロキシルアミン 1.0 グラムを溶解し、この溶液に硫酸に対して呈色反応を示す水素イオン濃度指示薬としてメチルイエロ 0.02 グラム、グリセリン 5 ミリリットルを添加し、メタノールやエタノール等の有機溶媒で全量 100 ミリリットルとなるように調整して発色液を調製する。この発色液をセルロース等からなるろ紙等の多孔質担体に含浸させ、ゴムローラ等により余分な発色液を除去した後、40°C 程度で有機溶媒を自然乾燥させる。これにより、多孔質担体 1 平方メートル当たり、硫酸ヒドロキシルアミン 1.3 グラム、メチルイエロ 0.026 グラム、及びグリセリン 8 グラムが展開された検知紙ができあがる。

【0011】 図 1 は、ガス検出紙を用いてガス濃度を測定するための装置の一例を示すものであって、図中符号 1 は、検出紙 2 の搬送経路に対向させて配設されたガス吸引部で、テーブル 2 に対向する面には直径 1 センチメートル程度の通孔 3 が穿設されており、パイプ 4 を介して

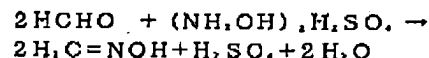
(3)

特開平7-229889

3

図示しない吸引ポンプからの負圧が作用している。5は、ガス吸引部1の通孔3に対向する検出紙2の他面側に配置された測定ヘッド部5で、吸引部1の通孔3と対向する位置に被検ガス導入口9が形成された透光容器として構成されており、内部にピーク波長555nmの発光ダイオード7と、波長560nmに最大感度を有するpin型フォトダイオード8を、検出紙2上に形成された反応痕を検出できるような入射関係に配置収容して構成されている。

【0012】上述したガス検出紙をテープ状に裁断してリール10、11にセットし、吸引部4に図示しないポンプからの吸引圧を作用させると、導入口9から測定ヘッド部5に被検ガスが吸込まれる。この被検ガスは、通孔6から検出紙2を経由して通孔3から外部に排出される。被検ガスが検出紙2を通過する過程でホルムアルデヒドを取り込み、元から存在する硫酸ヒドロキシルアミンが



なる反応によりホルムアルデヒドの濃度に比例した量の硫酸を発生させる。多孔質担体に存在するメチルイエロは、水素イオン濃度2.9乃至4.0の範囲に変色域を有するため、ホルムアルデヒドとの反応により生じたわずかな量の硫酸により変色し、その量に比例した濃度の反応痕を生させる。

【0013】このようにして所定のサンプリング時間、例えば5分程度が経過した時点で、吸引を停止して反応痕の光学的濃度の測定工程に移る。発光ダイオード7からの光は、検出紙表面に形成された反応痕の光学的濃度に応じて吸収を受けるので、測定開始前の光学的濃度、つまり検出紙テープのバックグラウンド濃度との光学的濃度差を求めることにより検出紙を通過したホルムアルデヒドの濃度を知ることができる。1サンプリング分の測定が終了した時点で、巻取りリール10を駆動してリール11に収容されている検出紙の未使用部分を測定領域に移動させる。

【0014】この検知紙を上記測定装置にセットして相対湿度30%の雰囲気中のホルムアルデヒドを、その濃度を1、2、3、4ppmと変えながら5分間サンプリングし、テープ上の反応痕の光学的濃度を測定したところ、図2において印●で示したように濃度0.3乃至4ppm程度までの検量線を得ることができ、低い濃度のホルムアルデヒドを高い信頼性で検出することができた。

【0015】一方、比較のためホルムアルデヒドとの反応により酸を生成する試薬に硫酸ヒドロキシルアミンを、また水素イオン濃度指示薬にメチルレッドを使用した検出紙を用いて、やはり相対湿度30%の環境下で測定したところ、同図印○により示したように本発明の検

4

知紙の1/10程度の感度しか示さなかった。このことから、本発明の検知紙は、特に相対湿度が低い雰囲気中に存在する低い濃度のホルムアルデヒドに対して高い感度を有することが確認できた。

【0016】ところで、メチルイエロは、水素イオン濃度2.9乃至4.0の範囲に変色域を有する水素イオン濃度指示薬であるから、空気中に存在する炭酸ガスや、フッ化水素等の弱酸性ガスや、ホルムアルデヒドの溶媒であるアルコール等の有機溶媒に対しては全く反応せず、さらには未使用時にもテープの硫酸ヒドロキシルアミンから遊離している水素イオンに対しても十分な耐久性を有し、長期間の保存後にも製造当時の感度を維持することができる。

【0017】なお、いうまでもなく、上述した各実施例に示した試薬等の濃度や分量は、安定性、感度が共に高く、しかも水素イオン濃度指示薬によるテープの地肌色を可及的に低い濃度に抑えることができたものについてのデータであるが、上述した濃度や分量を値を中心にして適宜の範囲で変更しても同様な作用を奏することは明らかである。

【0018】また、上述の実施例においては、水素イオン濃度指示薬としてメチルイエロを用いた場合について説明したが、メチルイエロと同程度の水素イオン濃度を変色域とするメチルオレンジ（変色域が水素イオン濃度3.1乃至4.4）、ベンジルオレンジ（変色域が水素イオン濃度1.9乃至3.3）、トロペオリン（変色域が水素イオン濃度1.4乃至3.2）を用いても同様の感度と、耐保存性を有することを確認した。

【0019】

【発明の効果】以上説明したように本発明においては、硫酸ヒドロキシルアミンと、水素イオン濃度指示薬としてメチルイエロ、メチルオレンジ、ベンジルオレンジ、トロペオリンの中から選択された少なくとも1つと多孔質体に展開したので、ホルムアルデヒドにより硫酸ヒドロキシルアミンから遊離した硫酸を水素イオン濃度2乃至4程度の領域を変色域とする水素イオン濃度指示薬と反応させて、相対湿度が低い環境中に存在する数ppm程度の低いホルムアルデヒドを、多孔質担体上の反応痕として検出することができ、また環境中に存在する炭酸ガス等の弱酸性ガスに対しても変色することがなく、長期間にわたって検出感度を維持することができる。

【図面の簡単な説明】

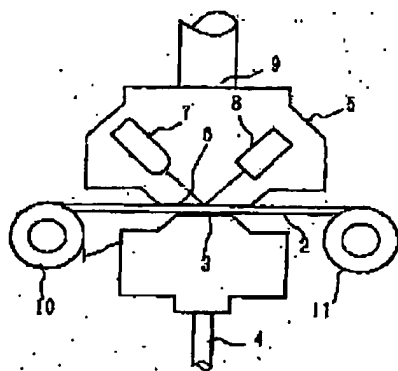
【図1】本発明の検知紙に使用する測定装置の一実施例を示す断面図である。

【図2】本発明のホルムアルデヒド検知紙の検量特性と、水素イオン濃度指示薬にメチルレッドを使用したものの検量特性を示す線図である。

(4)

特開平7-229889

【図1】



【図2】

